

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-227990

(P2004-227990A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int. Cl.⁷

H05H 1/24
H01L 21/205
H01L 21/3065
// H01J 9/02

F I

H05H 1/24
H01L 21/205
H01L 21/302 101E
H01J 9/02 F

テーマコード(参考)

5C027
5F004
5F045

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-16106 (P2003-16106)
(22) 出願日 平成15年1月24日(2003.1.24)

(71) 出願人 503034227
橘 邦英
京都府京田辺市大住ヶ丘4丁目23-12
(71) 出願人 000005083
日立金属株式会社
東京都港区芝浦一丁目2番1号
(74) 代理人 100116861
弁理士 田邊 義博
(72) 発明者 橘 邦英
京都府京田辺市大住ヶ丘4丁目23-12
(72) 発明者 井上 良二
島根県安来市安来町2107番地2 日立
金属株式会社冶金研究所内
Fターム(参考) 5C027 AA09

最終頁に続く

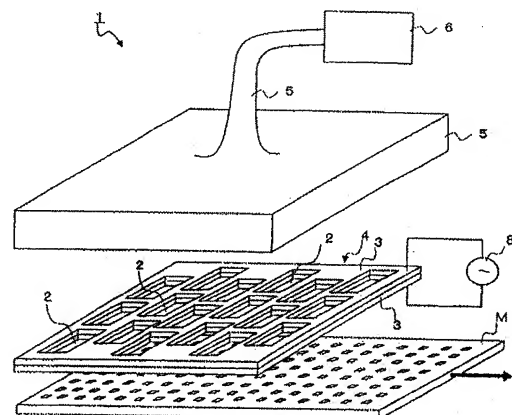
(54) 【発明の名称】 プラズマ処理方法およびプラズマ処理装置

(57) 【要約】

【課題】 大気圧近傍の圧力下で安定したグロー放電プラズマを広範囲に形成し、処理対象が大面積の金属部材であっても、その表面全体を同時に処理可能な生産性の高いプラズマ処理方法およびプラズマ処理装置を提供すること。

【解決手段】 複数の貫通孔2を有する金属基板3の表面に誘電体層を設け、金属基板3を貫通孔2が一致するように複数重ね合わせて電極部4とし、大気圧近傍の圧力のガスを貫通孔2内に向けて供給するステップと、金属基板3間に電圧を印加して貫通孔2部分にあるガスをプラズマとするステップと、プラズマを利用して電極部4近傍に対峙させた処理対象部材Mに表面処理を施すステップと、を含むプラズマ処理方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の貫通孔を有する金属基板の表面に誘電体層を設け、当該金属基板を前記貫通孔が一致するように複数重ね合わせて電極部とし、
大気圧近傍の圧力の表面処理用ガスを前記貫通孔内に向けて供給するステップと、
前記金属基板間に電圧を印加して前記貫通孔部分にあるガスをプラズマとするステップと、
前記プラズマを利用して前記電極部近傍に対峙させた処理対象部材に表面処理を施すステップと、
を含んだことを特徴とするプラズマ処理方法。

10

【請求項2】

複数の貫通孔を有する金属基板の表面に誘電体層を設け、当該金属基板を前記貫通孔が一致するように複数重ね合わせて電極部とし、
大気圧近傍の圧力の反応性ガスを前記貫通孔内に向けて供給するステップと、
前記金属基板間に電圧を印加して前記貫通孔部分にあるガスをプラズマとするステップと、
前記プラズマを利用して前記電極部近傍に対峙させた処理対象部材に成膜処理を施すステップと、
を含んだことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項3】

前記誘電体層は、(SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、Y₂O₃、PbZrO₃、PbTiO₃、BaTiO₃、ZnO)の群から選ばれた酸化物の一種以上を主成分とすることを特徴とする請求項1または2に記載のプラズマ処理方法。

20

【請求項4】

前記金属基板は、Niを質量%で3.6%～55%含むFe-Ni系合金であることを特徴とする請求項1、2または3に記載のプラズマ処理方法。

【請求項5】

複数の貫通孔を有する金属基板の表面に誘電体層を設け、当該金属基板を前記貫通孔が一致するように複数重ね合わせた電極部と、
表面処理用ガスないし反応性ガスを前記貫通孔に向けて供給するガス供給部と、
前記金属基板間に電圧を印加する電圧印加部と、
を備えたことを特徴とするプラズマ処理装置。

30

【請求項6】

前記誘電体層は、(SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、Y₂O₃、PbZrO₃、PbTiO₃、BaTiO₃、ZnO)の群から選ばれた酸化物の一種以上を主成分とすることを特徴とする請求項5に記載のプラズマ処理装置。

【請求項7】

前記金属基板は、Niを質量%で3.6%～55%含むFe-Ni系合金であることを特徴とする請求項5または6に記載のプラズマ処理装置。

【請求項8】

前記金属基板を少なくとも3つ重ね合わせ、前記電圧印加部は両端の金属基板間に電圧を印加する構成とし、
更に、金属基板間の前記貫通孔における放電を制御する電圧を中間の金属基板に印加する第三電極制御部を備えたことを特徴とする請求項5、6または7に記載のプラズマ処理装置。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマ処理方法およびプラズマ処理装置に関し、特に、大気圧近傍で発生する放電プラズマも利用可能なプラズマ処理方法およびプラズマ処理装置に関する。

50

【0002】

【従来の技術】

従来のプラズマ処理方法としては、 $1.3 \text{ Pa} \sim 1.3 \text{ kPa}$ の比較的高い真空度で、反応室内部に配した平行電極間に直流電圧を印加する直流グロー放電や、反応室の外側に配したコイルに高周波電力を印加する高周波グロー放電が主に利用されていた。しかし、高真空下における処理は、生産性が低いことと設備費が高いために、近年、常圧近傍下でのプラズマ処理方法について多くの報告がされている。

例えば、特開昭63-50478号公報「薄膜形成法」（特許文献1参照）では、大気圧下でもグロー放電が安定しやすいHeガスを使用して、高周波電源により、対向電極間でプラズマ処理をしてC膜を形成する方法が開示されている。また、特開平2-73978号公報「薄膜形成法」（特許文献2参照）においては、上記特開昭63-50478号の電極間に高抵抗体を介在させることによって、グロー放電の起こる範囲を広げ、大面積に対応できるように改善した方法が開示されている。

【0003】

また、特開平3-193880号公報「高圧力下でのマイクロ波プラズマCVDによる高速成膜方法及びその装置」（特許文献3参照）においては、反応室内にマイクロ波を導入して、大気圧下でマイクロ波プラズマを発生させ、薄膜を形成する方法が開示されている。また、特開平8-209353号公報「プラズマプロセス装置及びその方法」（特許文献4参照）においては、複数の突起状電極に電界を集中させて単極放電により大気圧下でプラズマ放電を発生させ、薄膜を形成する方法が開示されている。

また、特開平9-104985号公報「回転電極を用いた高速成膜方法およびその装置」（特許文献5参照）においては、回転電極を用いて対向電極間に電圧を印加することにより、大気圧下でプラズマ放電を発生させ、薄膜を形成する方法が開示されている。また、特開平10-154598号公報「グロー放電プラズマ処理方法及びその装置」（特許文献6参照）においては、対向電極面に誘電体を配置し、パルス電界を印加することによってアーク放電に移行する前に放電をやめ、安定したグロー放電を維持する方法が開示されている。

【0004】

【特許文献1】

特開昭63-50478号公報

【特許文献2】

特開平2-73978号公報

【特許文献3】

特開平3-193880号公報

【特許文献4】

特開平8-209353号公報

【特許文献5】

特開平9-104985号公報

【特許文献6】

特開平10-154598号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来では以下のような問題点があった。本発明者等が検討した結果、上述の特許文献1～6に開示された技術では、処理対象部材が金属などの導体である場合においては、大気圧近傍の圧力下で安定したグロー放電プラズマを形成してその表面全体に対し同時に広範囲な表面処理や成膜処理を施すことが実際には困難であることが判明した。具体的には、特許文献1、2、5、6に記載の技術では、電極が対向した構成となっており、電極間に金属の処理対象部材を挿入すると、処理対象部材と電極間にアーク放電が生じるという問題点があった。

特許文献3に記載の技術では、反応室のサイズに制約があり、大面積の処理対象部材への

10

20

30

40

50

適用が困難であるという問題点があった。また、特許文献4に記載の技術では、大面積の処理対象部材に適用するには、大電力が必要となり生産性が悪いという問題点があった。

【0006】

本発明は上記に鑑みてなされたものであり、大気圧近傍の圧力下で安定したグロー放電プラズマを広範囲に形成し、処理対象が大面積の金属部材であっても、その表面全体を同時に処理可能な生産性の高いプラズマ処理方法およびプラズマ処理装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記に鑑みてなされたものである。

すなわち本発明は、複数の貫通孔を有する金属基板の表面に誘電体層を設け、当該金属基板を前記貫通孔が一致するように複数重ね合わせて電極部とし、大気圧近傍の圧力のガスを前記貫通孔内に向けて供給するステップと、前記金属基板間に電圧を印加して前記貫通孔部分にある表面処理用ガスをプラズマとするステップと、前記プラズマを利用して前記電極部近傍に対峙させた処理対象部材に表面処理を施すステップと、を含んだプラズマ処理方法である。

【0008】

また本発明は、複数の貫通孔を有する金属基板の表面に誘電体層を設け、当該金属基板を前記貫通孔が一致するように複数重ね合わせて電極部とし、大気圧近傍の圧力の反応性ガスを前記貫通孔内に向けて供給するステップと、前記金属基板間に電圧を印加して前記貫通孔部分にあるガスをプラズマとするステップと、前記プラズマを利用して前記電極部近傍に対峙させた処理対象部材に成膜処理を施すステップと、を含んだプラズマ処理方法である。

【0009】

好ましくは、上述の誘電体層は、(SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 PbZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 、 ZnO)の群から選ばれた酸化物の一種以上を主成分とする常圧プラズマ処理方法である。

更に好ましくは、上述の複数の貫通孔を有する金属基板は、Niを質量%で36%~55%含むFe-Ni系合金であるプラズマ処理方法である。

【0010】

また本発明は、複数の貫通孔を有する金属基板の表面に誘電体層を設け、当該金属基板を前記貫通孔が一致するように複数重ね合わせた電極部と、表面処理用ガスないし反応性ガスを前記貫通孔に向けて供給するガス供給部と、前記金属基板間に電圧を印加する電圧印加部と、を備えた処理装置である。

【0011】

好ましくは、上述の誘電体層は、(SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 PbZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 、 ZnO)の群から選ばれた酸化物の一種以上を主成分とするプラズマ処理装置である。

更に好ましくは、上述の複数の貫通孔を有する金属基板は、Niを質量%で36%~55%含むFe-Ni系合金であるプラズマ処理装置である。

【0012】

このとき、前記金属基板を少なくとも3つ重ね合わせ、前記電圧印加部は両端の金属基板間に電圧を印加する構成とし、更に、金属基板間の前記貫通孔における放電を制御する電圧を中間の金属基板に印加する第三電極制御部を備えたプラズマ処理装置としてもよい。

【0013】

上述したように、本発明の大きな特徴は、複数の貫通孔を有する金属基板を重ね合わせた電極を使用することであり、各孔における金属基板の貫通孔の端面で誘電体バリア放電させることにより、各孔にプラズマを発生させることである。これにより大面積の処理対象部材を処理可能となる。

すなわち、本発明は、従来技術にあるような二つに分離した対向電極を使用せずに、電極

10

20

30

40

50

内の各孔に発生するマイクロ放電を複数集積することにより、大面積の処理対象部材（たとえば大面積基板）への同時処理を可能とするものである。

また、電極を構成する金属基板の間にもう一枚の金属基板を挿入して第三電極を構成し、これに印加する電圧を制御することによって、放電電圧の低減や放電のON-OFFの制御が可能となる。更にこの構成によれば、放電長そのものを長くすることができるため、プラズマ生成効率を上げることも可能となる。

【0014】

なお、電極を構成する金属基板は平板状に限定されず、処理対象部材の表面形状に合わせた形状とすることができる。貫通孔の形状は三角形、四角形、六角形、円、楕円、瓢箪形状またはこれらの組合せなど種々の形状を採用することができる。また、金属基板は、貫通孔を整然と多数配することによりメッシュ状に形成する。なお、金属基板は、メッシュ状の一類型である蜂巢状であってもよいし、細長い四角形を用いてスリット状としても良い。金属部分の巾と、孔部分の巾もしくは径とのアスペクト比は使用の態様によって適宜最適なものを用いればよい。なお金属基板は例示した誘電体を用いて固体誘電体層を形成したものを用いる。

【0015】

電極部が配される反応室は、通常のプラズマプロセスと同程度の真空度としても良いが、大気圧近傍の圧力としてもよい。すなわち、この場合は本発明は常圧プラズマ処理方法または常圧プラズマ処理装置ということができる。反応室を大気圧近傍の圧力とするということは、本発明のプラズマ処理装置の反応室の圧力制御が、表面処理用ガスないし反応性ガスの供給装置と簡単な真空ポンプのみで可能となることを意味する。

【0016】

処理対象部材とは表面処理や成膜処理を施される部材をいう。処理対象部材が基板である場合は、これを処理用基板ということもできる。なお、処理対象部材は必ずしも静止している必要はなく、一定速度で移動させてもよい。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に本実施の形態を図面を参照しながら詳しく説明する。

図1は、本実施の形態のプラズマ処理装置の反応室を中心とした概略構成斜視図である。プラズマ処理装置1は、複数の貫通孔2を有する金属基板3の表面に誘電体層を設け、当該金属基板3を貫通孔2が一致するように複数重ね合わせた電極部4と、表面処理用ガスないし反応性ガスを貫通孔2に向けて一様に吹き付けるガス導入管5と、ガス導入管5にガスを供給するガス供給装置6と、金属基板3間に電圧を印加する電源部8と、を備える。

【0018】

図示したように、プラズマ処理装置1は、電極部4の下面から処理対象部材Mへ向けてプラズマを噴射する構造となっている。なお、貫通孔2は非常に小さいが、図では便宜上大きく描いている。

【0019】

最初に、電極構造について説明する。図2～図5は、本実施の形態のプラズマ処理装置に採用する電極の例を示した平面図である。貫通孔2は、図2、図3および図4に示したように、（横方向と縦方向に）二次元的に一定間隔をおいて配列したメッシュ状でもよく、図5に示したように（一方向のみに）一次的に一定間隔をおいて配列したスリット状でも良い。

【0020】

図6は、本実施の形態のプラズマ処理装置の電極部の断面図である。電極部4は、前述したように複数の貫通孔2を有し、誘電体層9で被覆された上部金属基板3aと下部金属基板3bとが、接合層10で接合された構造となっている。

プラズマ処理装置1は、この貫通孔2に上部からガスを供給しながら、上部金属基板3aと下部金属基板3bに電圧を印加することによって、プラズマを発生させる。接合層10

は、通常低融点ガラスを使用するが、誘電体層 9 にガラスを使用した場合には、誘電体層 9 のみで加熱接合が可能のため必ずしも必要ではない。

【0021】

プラズマ処理装置 1 の一実施の形態として、第三電極を挿入することもできる。図 7 は、本実施の形態のプラズマ処理装置に第三電極を配した場合の電極部の断面図である。

図示したように、第三電極 11 は、上部金属基板 3a と下部金属基板 3b の間に挿入されている。後述するように、第三電極 11 に印加する電圧によって、上部金属基板 3a と下部金属基板 3b 間の放電電圧の低減や放電の ON-OFF 制御が可能となる。更に、放電長そのものを長くできるため、プラズマ生成効率を上げることが可能となる。

【0022】

誘電体層 9 を形成する固体誘電体の特性としては、絶縁性が高いこと、比誘電率が高いこと、2 次電子放出係数が高いこと、耐スパッタ性が高いこと、耐熱性が高いことが、要求される。

絶縁性が高い材料を使用する理由は、絶縁性が低いと電極に印加された電圧により、誘電体が絶縁破壊しアーク放電が発生するためである。絶縁破壊電圧としては、100V 以上の材料を使用することが好ましい。

比誘電率の高い材料を使用する理由は、放電時に外部電極と逆の極性の壁電圧が生じ、放電電流の時間的増加を抑制することが可能となって、安定な放電を維持できるためである。比誘電率としては、3 以上の材料を使用することが好ましい。

2 次電子放出係数が高い材料を使用する理由は、放電開始電圧を下げる事が可能となるためである。2 次電子放出係数としては、Ar より電離エネルギーの大きいガスのイオンに対して 0.1 以上の材料が好ましい。

【0023】

耐スパッタ性が高い材料を使用する理由は、プラズマ中のイオンのアタックによる誘電体層の損耗を低減するためである。

耐熱性が高い材料を使用する理由は、表面処理もしくは成膜処理に際し、ガス成分を電極に付着させないために電極を加熱する場合があるからである。耐熱性としては、200℃ 以上の材料を使用することが好ましい。

膜厚については、絶縁性と誘電性と耐スパッタ性を総合的に勘案する必要がある。膜厚が薄いと絶縁性と耐スパッタ性は低下するが、誘電性は向上する。反対に、膜厚が厚いと絶縁性と耐スパッタ性は向上するが、誘電性は低下する。基本的には、薄くても絶縁性と耐スパッタ性が高い材料を金属基板 3 に成膜し、誘電性を向上させることが肝要であり、その膜厚は 0.1 μm ~ 100 μm が好ましい。

【0024】

以上の複数の要求特性を総合的に満足する材料としては、SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、Y₂O₃、PbZrO₃-PbTiO₃、BaTiO₃、ZnO を主成分とする酸化物がある。もちろん、これらを混合して複合酸化物としても良いし、完全に固溶させて単独相の酸化物にしても良い。また、アルカリやアルカリ土類の元素を添加してガラス状にして利用しても良い。

また、絶縁性と比誘電率の高い材料を下層に、2 次電子放出係数が高い材料を上層に成膜して複数層で金属基板 3 を覆っても良い。一例としては、下層に SiO₂ 系、上層に MgO 系の材料を用いることができる。

【0025】

金属基板 3 を構成する素材としては、上記酸化物と熱膨脹係数が近い材料が好ましい。具体的には、熱膨脹係数が $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \sim 12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (30℃ ~ 300℃) である材料が好適である。

この特性を有した材料としては、Fe に Ni を質量%で 36% ~ 55% 含有した Fe-Ni 系合金が利用できる。例えば、36% Ni-Fe 合金、42% Ni-Fe 合金、47% Ni-Fe 合金、50% Ni-Fe 合金等は代表的な金属素材として挙げることができる。また、42% Ni-6% Cr-Fe 合金等の Fe-Ni-Cr 系合金、あるいは Ni の

10

20

30

40

50

一部を10%以下のCoで置換したFe-Ni-Co系合金であってもよい。なお以上例示した合金に強度を向上させる元素を適宜添加しても良いことはいうまでもない。

【0026】

次に、金属基板3への電圧の印加方法について説明する。金属基板3は固体誘電体で被覆されているので金属基板3間に直流的な電流は流れない。そのため、本実施の形態におけるプラズマ処理装置1では、電圧を印加する2枚の金属基板3の間には相対的に交流となる電圧を供給する。その波形は正弦波でも矩形のパルス波、あるいは鋸歯状波などでもよい。電圧の波高値は、ガスの種類や圧力に依存するが、概ね100V~10kV程度の範囲である。平均電流は電極の面積に依存するが、概ね1mA~100A程度の範囲である。また、電源の周波数は1kHz~1000MHzといった低周波から超高周波に至る領域の何れの帯域でもよい。

図6または図7に示したような本実施の形態における電極配置では、誘電体バリア放電と同様に、自己の電流によって誘電体表面に電荷が帯電し、その帯電電圧が印加電圧に負帰還するため、電流が集中してしまうことが自動的に抑制される。また、動作ガスの種類や圧力に対応して、貫通孔の寸法を1μmから10mmの間で選択することによって、一様なグロー放電のモードで安定した動作が可能となる。なお、貫通孔の寸法は、一辺、対角線、直径、長径・短径など孔の形状によって適宜採用すればよい。

【0027】

次に、表面処理用として使用する反応性ガスについて説明する。

本発明でいう表面処理とは、処理対象部材Mの表面性状をプラズマにより変化させることをいい、例えば、親水性や撥水性をもたせる処理、表面の汚れや異物を分解除去する処理、更にはエッチングする処理をも含めたものをいう。

親水性にするためには、酸素や酸素含有化合物または窒素や窒素化合物等を含んだガスを利用することにより可能となる。撥水性にするためには、フッ素含有化合物等を含んだガスを利用することにより可能となる。また、処理対象部材Mの汚れや異物を分解除去するためには、汚れや異物の種類によってガスの選択が必要になるが、有機物の場合には酸素や酸素含有化合物を含んだガスを使用する。処理対象部材Mをエッチングする場合には、ハロゲン系ガスなどが用いることができる。

【0028】

次に、成膜処理用として使用するガスについて説明する。

本実施の形態におけるプラズマ成膜方法を化学的気相堆積法（以下CVDと略す）に適用する場合の反応ガスとしては、有機金属化合物、金属水素化合物、金属ハロゲン化合物、金属アルコキシド等を気化させたガスやCを含むガスを用いることができる。

中でも、金属アルコキシドは安価であるため、低コストプロセスが実現可能となる点で有利である。例えば、SiO₂膜を形成する場合は、テトラエトキシシラン、Al₂O₃膜の場合は、ブトキシアルミニウム、ZrO₂膜の場合は、プロポキシジルコニウム、MgO膜の場合は、アセチルアセトマグネシウム、TiO₂膜の場合は、プロポキシチタン、Si膜の場合は、SiH₄等、C膜の場合はCH₄等を使用することができる。

【0029】

これらの表面処理ガスや反応ガスを単独で使用するよりも、N₂、O₂、H₂、Ar、He、Ne、Kr、Xe等のガスで希釈して使用した方が、経済的に有利であるため、混合して使用してもよい。

また、本発明でいう大気圧近傍の圧力とは、13kPaから200kPaまでをいい、これを本発明では常圧と呼んでいる。より好ましくは、100kPa程度である。この圧力は、表面処理ガスや反応ガスと希釈ガスを混合した状態におけるガス圧であり、表面処理ガスや反応ガス単独の分圧はもっと低くても良い。

本発明では上述したガスを金属基板3の貫通孔2内に供給する。ガスを供給する機構は、ガス供給装置6を利用して、ガスをガス導入管5に通した後、上部金属基板3aへ導く構造としたものであれば良い。なお、使用の態様によっては、ガス供給部は、図示しない脱気装置（例えば真空ポンプ）も含んでいても良い。

10

20

30

40

【0030】

本発明において、下部金属基板3bと処理対象部材Mとの適正な間隔は、プラズマ処理に
関与する反応前駆体の気相中での実効的な寿命の理由から、1mm～10cmである。よ
り好ましくは、1mm～10mm程度である。また、処理対象部材Mと金属基板3の加熱
温度は、室温～500℃が好ましく、より好ましくは、室温～350℃の範囲内である。

【0031】

以上は、処理対象部材Mが平面状のものについての説明であるが、本発明は、処理対象部
材Mが平面状のものに限定されないという、表面自由度の高さも特徴に挙げることができ
る。図8および図9は、局面状や凹凸状の処理対象部材に対する電極部の構成例を示した
説明図である。図示したように、電極部4を、処理対象部材Mの表面形状に追従した形状
とすることにより、複雑な形状品に対してもプラズマ処理が可能となる。

【0032】

【実施例】

(実施例1)

以下、本発明を更に詳細に実施例を用いて説明する。

金属基板には熱膨張係数 $8.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ のFe-47質量%Ni合金を用い、厚み
: 0.5mm、幅: 800mm、長さ: 800mmの形状とした。これに、FeCl₃水
溶液をノズルから噴射するスプレー式の湿式エッチング法で、多数の貫通孔を形成し電極
用の金属基板を作成した。貫通孔のサイズは、幅: 500μm、長さ: 1000μmとし
、メッシュ状の金属基板とした(図2参照)。

この金属基板表面に、CVDによって下層をAl₂O₃(膜厚2.1μm)、上層をMg
O(膜厚0.9μm)の二層の酸化膜を形成して、電極基板を作成した。次いで、電極基
板二枚の間に、軟化点が430℃の低融点ガラスを挿入して、加熱接合して電極部とし
た。なお、二枚の電極基板の貫通孔の位置は上下同じ位置となるように接合した。断面構造
は図6に示したとおりである。

処理対象部材は、多数の貫通孔を有するプラズマディスプレイ(PDP)用の金属隔壁を
用いて実験を試みた。なお、金属隔壁の組成は、Fe-47質量%Ni合金であり、大き
さを、厚み: 0.2mm、幅: 700mm、長さ: 1200mmとした。

【0033】

実験では、100kPaの空気を電極基板の上部から貫通孔へ向けて供給した(図1およ
び図6参照)。電圧駆動条件として、上部と下部の電極基板に矩形波パルス(パルス幅1
μs～10μs、ピーク電圧300V～500V)を交番に印加して駆動したところ、プ
ラズマは、グロー放電状態であることが確認できた。

このプラズマを利用して、上述のPDP用金属隔壁を処理したところ、エッチング時に付
着していた樹脂レジスト残渣が分解除去されて、表面がクリーンになっていることを確認
できた。なお、処理されたPDP用金属隔壁を走査型電子顕微鏡(SEM)により表面観
察したところレジスト残渣のないことが確認できた。

【0034】

その後、更に、反応性ガスとしてテトラエトキシシランをN₂ガスとO₂ガスで希釈した
ものを電極基板の貫通孔へ供給して、レジスト除去されたPDP用金属隔壁に成膜を試み
た。このとき、印加パルス電圧のピーク値を300V～800Vの間で調整した。また、
処理対象部材の温度を300℃、電極基板の温度を250℃に設定した。処理後、PDP
用金属隔壁にSiO₂のアモルファス状の膜が形成されていることを確認できた。

次に、金属基板表面の誘電体層を、SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、またはA
l₂O₃+TiO₂としたものを使用して、上記表面処理と成膜処理を実施したところ、
同様の結果が得られた。結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

10

20

30

40

表 1

No	組成	膜厚 (μm)	プラズマ 放電状態	表面処理	成膜処理
1	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$	2.1(下層)+0.9 (上層)	○	○	○
2	SiO_2	2.1	○	○	○
3	Al_2O_3	2.0	○	○	○
4	MgO	2.1	○	○	○
5	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	2.1 (下層) +1.0 (上層)	○	○	○

【0036】

(実施例2)

実施例1と同様の金属基板を3枚作製した後、加熱接合して電極部とした。

誘電体層は、実施例1と同様に $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ の二層の酸化膜とした。断面構造は図7に示したとおりである。

処理対象部材は、実施例1と同様のPDP用金属隔壁を用いて実験を試みた。

【0037】

上下の電極基板(主電極)に実施例1と同様の矩形波パルスを交番に印加しながら、中間層の金属基板(第三電極)に50V~200V程度のパルス電圧を印加しつつ、後者のタイミングを変化させていくと、一定の範囲で主電極間の放電維持電圧を低減できることが確認された。特に、主電極の1つへ印加するパルス電圧と第三電極へのパルス電圧の立ち上がりや中間のタイミングで一定以上の波高のパルス電圧を第三電極に印加すると、放電の維持が困難となった。この現象を利用して放電のON-OFFのスイッチングが可能であり、プロセス制御に利用できることがわかった。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、大気圧近傍の圧力下で安定したグロー放電プラズマを広範囲に形成し、処理対象が大面積の金属部材であっても、その表面全体を同時に処理可能な生産性の高いプラズマ処理方法およびプラズマ処理装置を提供することができる。従って、半導体やディスプレイの製造工程、またはそれらの部品の製造工程に必要な表面処理や成膜処理プロセスにおいて、飛躍的に生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態のプラズマ処理装置の反応室を中心とした概略構成斜視図である。

【図2】本実施の形態のプラズマ処理装置に採用する電極の例を示した平面図である。

【図3】本実施の形態のプラズマ処理装置に採用する電極の例を示した平面図である。

【図4】本実施の形態のプラズマ処理装置に採用する電極の例を示した平面図である。

【図5】本実施の形態のプラズマ処理装置に採用する電極の例を示した平面図である。

【図6】本実施の形態のプラズマ処理装置の電極部の断面図である。

【図7】本実施の形態のプラズマ処理装置に第三電極を配した場合の電極部の断面図である。

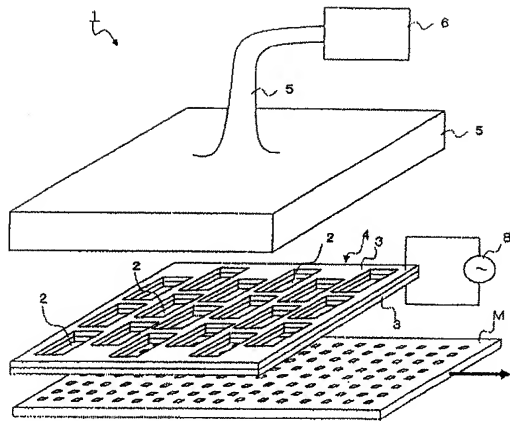
【図8】局面状の処理対象部材に対する電極部の構成例を示した説明図である。

【図9】凹凸状の処理対象部材に対する電極部の構成例を示した説明図である。

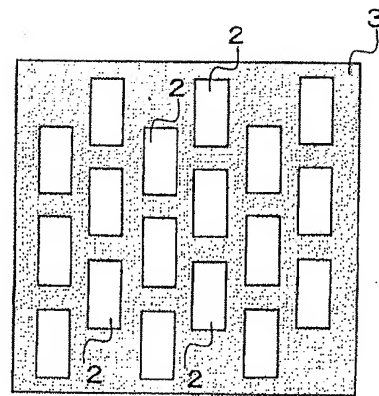
【符号の説明】

1. プラズマ処理装置 2. 貫通孔 3. 金属基板 3a. 上部金属基板 3b. 下部金属基板 4. 電極部 5. ガス導入管 6. ガス供給装置 8. 電源部 9. 誘電体層 10. 接合層 11. 第三電極 M. 処理対象部材

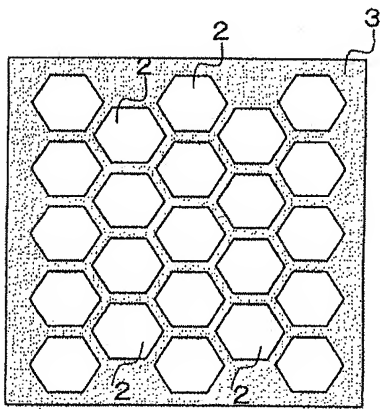
【図1】



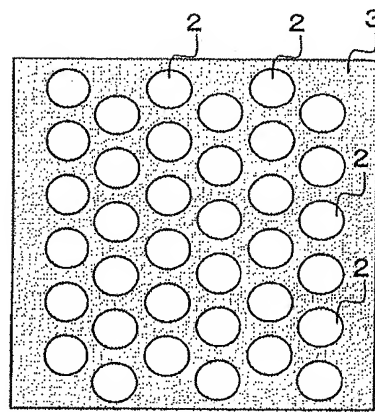
【図2】



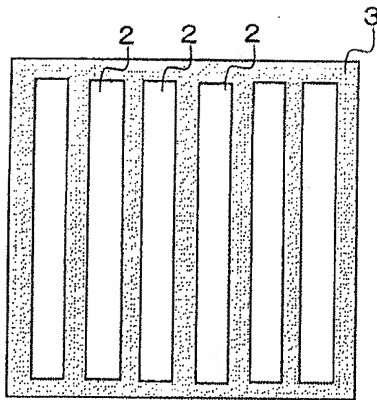
【図3】



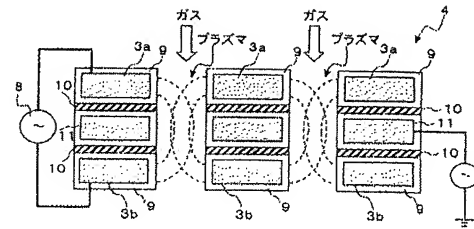
【図4】



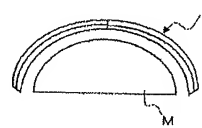
【図5】



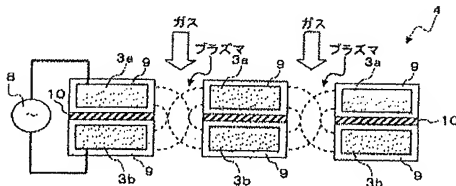
【図7】



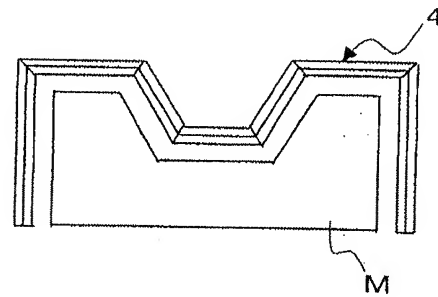
【図8】



【図6】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F004 AA01 AA16 BA20 BC08 BD01 BD04 CA02 DA21 DB26 DB27
5F045 AA08 AB32 AC09 AC11 AC15 AD06 AE17 AE19 AE21 AE23
EH05 EH12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-227990

(43)Date of publication of application : 12.08.2004

(51)Int.Cl.

H05H 1/24
H01L 21/205
H01L 21/3065
// H01J 9/02

(21)Application number : 2003-016106

(71)Applicant : TACHIBANA KUNIhide
HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 24.01.2003

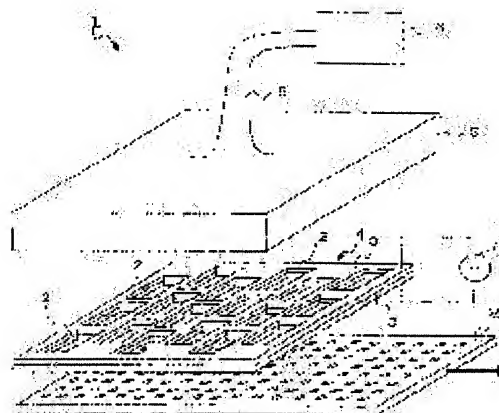
(72)Inventor : TACHIBANA KUNIhide
INOUE RYOJI

(54) PLASMA TREATMENT METHOD AND PLASMA TREATMENT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma treatment method in which stable glow discharge plasma is formed in a wide range under pressure near the atmospheric pressure and a treatment object of even a metal member of large area can be treated at the same time for the whole surface, and which has high productivity, and a plasma treatment device.

SOLUTION: In the plasma treatment method, a dielectric layer is installed on the surface of a metal substrate 3 having a plurality of through holes 2, and a plurality of metal substrates 3 are overlapped so that the through holes 2 may correspond thereto to form an electrode 4, and it comprises a step of supplying gas of pressure near the atmospheric pressure toward the inside of the through holes 2, a step of impressing a voltage between the metal substrates 3 and making the gas in the through hole 2 into the plasma, and a step of applying surface treatment on the treatment object member M placed opposed to the vicinity of the electrode 4 by utilizing the plasma.



CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A dielectric layer is provided in the surface of a metal substrate which has two or more breakthroughs, and the metal substrate concerned is doubled in two or more [–fold], and let it be the polar zone so that said breakthrough may be in agreement, A step which turns gas for surface treatments of a pressure near the atmospheric pressure in said breakthrough, and supplies it,

A step which makes plasma gas which impresses voltage between said metal substrates and is in said breakthrough portion,

A step which performs a surface treatment to a processing-object member confronted near [said] the polar zone using said plasma,

it is ***** -- a plasma processing method characterized by things.

[Claim 2]

A dielectric layer is provided in the surface of a metal substrate which has two or more breakthroughs, and the metal substrate concerned is doubled in two or more [–fold], and let it be the polar zone so that said breakthrough may be in agreement, A step which turns reactive gas of a pressure near the atmospheric pressure in said breakthrough, and supplies it,

A step which makes plasma gas which impresses voltage between said metal substrates and is in said breakthrough portion,

A step which performs membrane formation processing to a processing-object member confronted near [said] the polar zone using said plasma,

it is ***** -- a plasma processing method characterized by things.

[Claim 3]

Said dielectric layer (SiO_2 , and it aluminum- O_3 , MgO(s) and), The plasma processing method according to claim 1 or 2 using as the main ingredients more than a kind of an oxide chosen from a group of ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , PbZrO_3 – PbTiO_3 , BaTiO_3 , and ZnO .

[Claim 4]

The plasma processing method according to claim 1, 2, or 3, wherein said metal substrate is a Fe–nickel system alloy which contains nickel 36% – 55% by mass %.

[Claim 5]

Polar zone which provided a dielectric layer in the surface of a metal substrate which has two or more breakthroughs, and doubled the metal substrate concerned in two or

more [-fold] so that said breakthrough might be in agreement,

A gas supplying section which turns gas for surface treatments thru/or reactive gas to said breakthrough, and supplies it,

A voltage impressing part which impresses voltage between said metal substrates,

A plasma treatment apparatus characterized by preparation *****.

[Claim 6]

Said dielectric layer (SiO_2 , and it aluminum- O_3 , MgO(s) and), The plasma treatment apparatus according to claim 5 using as the main ingredients more than a kind of an oxide chosen from a group of ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , PbZrO_3 - PbTiO_3 , BaTiO_3 , and ZnO .

[Claim 7]

The plasma treatment apparatus according to claim 5 or 6, wherein said metal substrate is a Fe-nickel system alloy which contains nickel 36% - 55% by mass %.

[Claim 8]

Piling up said at least three metal substrates, said voltage impressing part has composition which impresses voltage between metal substrates of both ends,

The plasma treatment apparatus according to claim 5, 6, or 7 provided with the third electrode control part which impresses voltage which controls discharge in said breakthrough between metal substrates to a middle metal substrate.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

Especially this invention relates to a plasma processing method and a plasma treatment apparatus also with available discharge plasma generated near the atmospheric pressure about a plasma processing method and a plasma treatment apparatus.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The direct-current glow discharge which impresses direct current voltage between the parallel poles which are the comparatively high degrees of vacuum of 13 Pa - 1.3kPa, and were allotted to the inside of a reaction chamber as a conventional plasma processing method, and the high frequency glow discharge which impresses high-frequency power to the coil allotted to the outside of the reaction chamber were mainly used. However, since the processing under a high vacuum has the high things

and installation cost with low productivity, many reports are carried out about the plasma processing method in the bottom near the ordinary pressure in recent years. For example, in JP,63-50478,A "thin-film-forming method" (refer to patent documents 1), the helium gas where glow discharge is easily stabilized also under atmospheric pressure is used, and the method of carrying out plasma treatment between counterelectrodes and forming C film by an RF generator, is indicated. In JP,2-73978,A "thin-film-forming method" (refer to patent documents 2), by making a high resistor placed between inter-electrode [of above-mentioned JP,63-50478,A], the range by which glow discharge is generated is extended and the method improved so that it can respond to a large area is indicated.

[0003]

In JP,3-193880,A "high-speed-film-formation method by the microwave plasma CVD under high pressure force, and its device" (refer to patent documents 3), microwave is introduced in a reaction chamber, microwave plasma is generated under atmospheric pressure, and the method of forming a thin film is indicated. In JP,8-209353,A "plasma process device and method for the same" (refer to patent documents 4), an electric field is centralized on two or more protrusion shaped electrodes, plasma discharge is generated under atmospheric pressure by unipolar discharge, and the method of forming a thin film is indicated.

In JP,9-104985,A "high-speed-film-formation method using a rotating electrode, and its device" (refer to patent documents 5), by impressing voltage between counterelectrodes using a rotating electrode, plasma discharge is generated under atmospheric pressure and the method of forming a thin film is indicated. In JP,10-154598,A "glow-discharge-plasma-treatment method and its device" (refer to patent documents 6), A dielectric is arranged to a counterelectrode side and the method of stopping discharge, before shifting to arc discharge by impressing a pulsed electric field, and maintaining the stable glow discharge is indicated.

[0004]

[Patent documents 1]

JP,63-50478,A

[Patent documents 2]

JP,2-73978,A

[Patent documents 3]

JP,3-193880,A

[Patent documents 4]

JP,8-209353,A

[Patent documents 5]

JP,9-104985,A

[Patent documents 6]

JP,10-154598,A

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, there were the following problems in the former. With the art indicated by the above-mentioned patent documents 1-6, as a result of this invention person's examination. When processing-object members were conductors, such as metal, it became clear that it was actually difficult to form the glow discharge plasma stable under the pressure near the atmospheric pressure, and to perform a wide range surface treatment and membrane formation processing simultaneously to the whole surface.

When it is specifically the patent documents 1, 2, 5, and 6 with the composition that the electrode countered, with the art of the statement and the metaled processing-object member was inserted in inter-electrode, a processing-object member and inter-electrode had a problem that arc discharge arose.

In art given in the patent documents 3, the size of a reaction chamber had restrictions and there was a problem that application to the processing-object member of a large area was difficult. In art given in the patent documents 4, in order to have applied to the processing-object member of the large area, big electric power was needed and there was a problem that productivity was bad.

[0006]

This invention is made in view of the above, and is a thing.

The purpose is to provide simultaneously the high plasma processing method and plasma treatment apparatus of productivity which can be processed for the whole surface, even if the glow discharge plasma stable under the pressure of ** is formed broadly and a processing object is a metallic member of a large area.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

This invention is made in view of the above.

Namely, a step which this invention provides a dielectric layer in the surface of a metal substrate which has two or more breakthroughs, it doubles the metal substrate concerned in two or more [-fold] so that said breakthrough may be in agreement, makes it polar zone, turns gas of a pressure near the atmospheric pressure in said

breakthrough, and supplies it, It is the plasma processing method having contained a step which makes plasma gas for surface treatments which impresses voltage between said metal substrates and is in said breakthrough portion, and a step which performs a surface treatment to a processing-object member confronted near [said] the polar zone using said plasma.

[0008]

This invention provides a dielectric layer in the surface of a metal substrate which has two or more breakthroughs, A step which doubles the metal substrate concerned in two or more [-fold], makes it polar zone so that said breakthrough may be in agreement, turns reactive gas of a pressure near the atmospheric pressure in said breakthrough, and supplies it, It is the plasma processing method having contained a step which makes plasma gas which impresses voltage between said metal substrates and is in said breakthrough portion, and a step which performs membrane formation processing to a processing-object member confronted near [said] the polar zone using said plasma.

[0009]

Preferably, it is an above-mentioned dielectric layer (it SiO_2 , aluminum- O_3 and), It is an ordinary pressure plasma processing method which uses as the main ingredients more than a kind of an oxide chosen from a group of MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , PbZrO_3 - PbTiO_3 , BaTiO_3 , and ZnO .

A metal substrate which has two or more above-mentioned breakthroughs preferably is a plasma processing method which is a Fe-nickel system alloy which contains nickel 36% - 55% by mass %.

[0010]

Polar zone which this invention provided a dielectric layer in the surface of a metal substrate which has two or more breakthroughs, and doubled the metal substrate concerned in two or more [-fold] so that said breakthrough might be in agreement, It is the processing unit provided with a gas supplying section which turns gas for surface treatments thru/or reactive gas to said breakthrough, and supplies it, and a voltage impressing part which impresses voltage between said metal substrates.

[0011]

Preferably, it is an above-mentioned dielectric layer (it SiO_2 , aluminum- O_3 and), It is a plasma treatment apparatus which uses as the main ingredients more than a kind of an oxide chosen from a group of MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , PbZrO_3 - PbTiO_3 , BaTiO_3 , and ZnO .

A metal substrate which has two or more above-mentioned breakthroughs preferably

is a plasma treatment apparatus which is a Fe-nickel system alloy which contains nickel 36% - 55% by mass %.

[0012]

At this time, said at least three metal substrates are piled up, said voltage impressing part has composition which impresses voltage between metal substrates of both ends, and it is still better also as a plasma treatment apparatus provided with the third electrode control part which impresses voltage which controls discharge in said breakthrough between metal substrates to a middle metal substrate.

[0013]

As mentioned above, the big feature of this invention is using an electrode which piled up a metal substrate which has two or more breakthroughs, and is making each hole generate plasma by carrying out dielectric barrier discharge in the end face of a breakthrough of a metal substrate in each hole. Thereby, processing of a processing-object member of a large area is attained.

That is, this invention enables concurrent processing to a processing-object member (for example, large area substrate) of a large area by accumulating two or more micro discharge generated in each hole in an electrode, without using a counterelectrode divided into NI ** which is in conventional technology.

It becomes controllable [ON-OFF of reduction of discharge voltage, or discharge] by inserting a metal substrate of one more sheet between metal substrates which constitute an electrode, constituting the third electrode, and controlling voltage impressed to this. According to this composition, since the discharge length itself can be lengthened, it also becomes possible to raise plasma production efficiency.

[0014]

A metal substrate which constitutes an electrode is not limited to plate-like, but can be made into shape doubled in the shape of [of a processing-object member] surface type. The shape of a breakthrough can adopt a triangle, a quadrangle, a hexagon, a circle, an ellipse, gourd shape, or various shape, such as these combination. A metal substrate is formed in mesh state by allotting many breakthroughs tidily. A metal substrate may have the shape of cellula which is one type of mesh state, and is good also as slit shape using a long and slender quadrangle. Width of a metal part, width of a hole portion, or the aspect ratio with a path should just use optimal thing suitably by a mode of use. A metal substrate uses what formed a solid dielectric layer using an illustrated dielectric.

[0015]

A reaction chamber where polar zone is allotted is good as a degree of vacuum

comparable as the usual plasma process, and it is good also as a pressure near the atmospheric pressure. That is, this invention can be called an ordinary pressure plasma processing method or ordinary pressure plasma treatment apparatus in this case. Making a reaction chamber into a pressure near the atmospheric pressure means that pressure control of a reaction chamber of a plasma treatment apparatus of this invention becomes possible only with a feed unit of gas for surface treatments thru/or reactive gas, and an easy vacuum pump.

[0016]

A processing-object member means a member to which a surface treatment and membrane formation processing are performed. When a processing-object member is a substrate, this can also be called substrate for processing. The processing-object member does not necessarily need to be standing it still, and may be moved with constant speed.

[0017]

[Embodiment of the Invention]

This embodiment is described in detail below, referring to drawings.

Drawing 1 is an outline composition perspective view centering on the reaction chamber of the plasma treatment apparatus of this embodiment. The polar zone 4 which the plasma treatment apparatus 1 provided the dielectric layer in the surface of the metal substrate 3 which has two or more breakthroughs 2, and doubled the metal substrate 3 concerned in two or more [-fold] so that the breakthrough 2 might be in agreement, It has the gas introducing pipe 5 which turns the gas for surface treatments thru/or reactive gas to the breakthrough 2 and on which it is sprayed uniformly, the gas supply device 6 which supplies gas to the gas introducing pipe 5, and the power supply section 8 which impresses voltage between the metal substrates 3.

[0018]

As illustrated, the plasma treatment apparatus 1 has structure which injects plasma towards the processing-object member M from the undersurface of the polar zone 4. Although the breakthrough 2 is dramatically small, by a diagram, it is drawing greatly for convenience.

[0019]

First, electrode structure is explained. Drawing 2 - drawing 5 are the top views showing the example of the electrode adopted as the plasma treatment apparatus of this embodiment. As shown in drawing 2, drawing 3, and drawing 4, the mesh state which set and arranged the constant interval in two dimensions (to a transverse

direction and a lengthwise direction) may be sufficient as the breakthrough 2, and the slit shape which set and arranged the constant interval in one dimension as shown in drawing 5 (to one way) may be sufficient as it.

[0020]

Drawing 6 is a sectional view of the polar zone of the plasma treatment apparatus of this embodiment. The polar zone 4 has two or more breakthroughs 2, as mentioned above, and the top metal substrate 3a covered with the dielectric layer 9 and the lower metal substrate 3b have structure joined by the joining layer 10.

The plasma treatment apparatus 1 generates plasma by impressing voltage to the top metal substrate 3a and the lower metal substrate 3b, supplying gas to this breakthrough 2 from the upper part. Although it usually uses low melting glass, the joining layer 10 is not necessarily required only of the dielectric layer 9, since heating junction is possible, when glass is used for the dielectric layer 9.

[0021]

The third electrode can also be inserted as 1 embodiment of the plasma treatment apparatus 1. Drawing 7 is a sectional view of the polar zone at the time of allotting the third electrode to the plasma treatment apparatus of this embodiment.

As illustrated, the third electrode 11 is inserted between the top metal substrate 3a and the lower metal substrate 3b. ON-OFF control of reduction of the discharge voltage between the top metal substrate 3a and the lower metal substrate 3b or discharge becomes possible with the voltage impressed to the third electrode 11 so that it may mention later. Since the discharge length itself can be lengthened, it becomes possible to raise plasma production efficiency.

[0022]

As the characteristic of the solid dielectric which forms the dielectric layer 9, it is required high [insulation], high [specific inductive capacity], that a secondary electron emission factor is high, that weld slag-proof nature is high, and that heat resistance should be high.

The reason insulation uses a high material is for a dielectric to carry out a dielectric breakdown and for arc discharge to occur with the voltage impressed to the electrode, if insulation is low. As dielectric breakdown voltage, it is preferred to use the material beyond 100V.

The reason for using material with high specific inductive capacity is because polar wall voltage contrary to exterior electrodes at the time of discharge arises, it becomes possible to control the time increase in discharge current and stable discharge can be maintained. As specific inductive capacity, it is preferred to use three or more

materials.

The reason for using material with a high secondary electron emission factor is because it becomes possible to drop firing potential. As a secondary electron emission factor, 0.1 or more materials are more preferred to the ion of the large gas of electrolytic dissociation energy than to Ar.

[0023]

The reason weld slag-proof nature uses a high material is for reducing consumption of the dielectric layer by the attack of the ion in plasma.

The reason for using material with high heat resistance is that it may heat an electrode on the occasion of a surface treatment or membrane formation processing in order not to make gas constituents adhere to an electrode. As heat resistance, it is preferred to use not less than 200 ** material.

It is necessary to take into consideration insulation, a dielectric, and weld slag-proof nature comprehensively about thickness. If thickness is thin, insulation and weld slag-proof nature will fall, but a dielectric improves. On the contrary, if film pressure is thick, insulation and weld slag-proof nature will improve, but a dielectric falls. Fundamentally, as for the film pressure, even if thin, it is important that insulation and weld slag-proof nature form a high material to the metal substrate 3, and raise a dielectric, and 0.1 micrometer – 100 micrometers are preferred.

[0024]

As a material satisfied synthetically, two or more above demand characteristics, There is an oxide which uses SiO_2 , $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , PbZrO_3 – PbTiO_3 , BaTiO_3 , and ZnO as the main ingredients. Of course, these may be mixed, and it is good also as a multiple oxide, and it is made to dissolve thoroughly and may be made the oxide of an independent phase. The element of alkali or an alkaline earth is added, and it may be made vitrified and may use.

Material with high insulation and specific inductive capacity may be formed in a lower layer, material with a high secondary electron emission factor may be formed in the upper layer, and the metal substrate 3 may be covered by two or more layers. As an example, a SiO_2 system can be used for a lower layer and the material of a MgO system can be used for the upper layer.

[0025]

As a raw material which constitutes the metal substrate 3, the above-mentioned oxide and material with a near coefficient of thermal expansion are preferred. Specifically, the material whose coefficient of thermal expansion is $1 \times 10^{-6}/**$ – $12 \times 10^{-6}/**$ ($30 **$ – $300 **$) is preferred.

As a material with this characteristic, the Fe-nickel system alloy which contained nickel 36% - 55% by mass % can be used for Fe. For example, a 36%nickel-Fe alloy, a 42%nickel-Fe alloy, a 47%nickel-Fe alloy, a 50%nickel-Fe alloy, etc. can be mentioned as a typical metal material. They may be Fe-nickel-Cr system alloys, such as a 42%nickel-6%Cr-Fe alloy, or the Fe-nickel-Co system alloy which replaced some nickel by 10% or less of Co. It cannot be overemphasized that the element which raises intensity into the alloy illustrated above may be added suitably.

[0026]

Next, the impression method of the voltage to the metal substrate 3 is explained. Since the metal substrate 3 is covered with the solid dielectric, it does not flow through direct-current current between the metal substrates 3. Therefore, in the plasma treatment apparatus 1 in this embodiment, the voltage which is interchanged relatively is supplied between the metal substrates 3 of two sheets which impress voltage. A sine wave, or a rectangular pulse wave or a saw-tooth wave may be sufficient as the waveform. Although it is dependent on the kind and pressure of gas, the range of the peak value of voltage is about 100V-10kV in general. Although it is dependent on the area of an electrode, the range of average current is about 1mA-100A in general. Which zone of the field from low frequency waves, such as 1 kHz - 1000 MHz, to ultrahigh frequency may be sufficient as the frequency of a power supply.

In the electrode disposition in this embodiment as shown in drawing 6 or drawing 7, in order that an electric charge may be charged in a dielectric surface and the electrification voltage may carry out negative feedback to impressed electromotive force by self current like dielectric barrier discharge, it is controlled automatically that current concentrates. Corresponding to the kind and pressure of working gas, the operation stable in the mode of uniform glow discharge is attained by choosing the size of a breakthrough from 1 micrometer among 10 mm. What is necessary is just to adopt the size of a breakthrough suitably with the shape of holes, such as one side, a diagonal line, a diameter, a major axis, and a minor axis.

[0027]

Next, the reactive gas used as an object for surface treatments is explained.

The surface treatment as used in the field of this invention means a thing also including the processing which says changing the surface disposition of the processing-object member M by plasma, for example, gives hydrophilic nature and water repellence, and the processing which carry out decomposition removal of surface dirt and foreign matter and which is processed and also etched.

In order to use hydrophilic nature, it becomes possible by using the gas having contained oxygen, the oxygen content compound, nitrogen, a nitrogen compound, etc. In order to use water repellence, it becomes possible by using the gas having contained the fluorine containing compound etc. In order to carry out decomposition removal of dirt and the foreign matter of the processing-object member M, selection of gas is needed according to the kind of dirt or foreign matter, but in the case of an organic matter, the gas having contained oxygen and an oxygen content compound is used. When etching the processing-object member M, halogen system gas etc. can use.

[0028]

Next, the gas used as an object for membrane formation processing is explained.

As reactant gas in the case of applying the plasma method for film deposition in this embodiment to modified chemical vapor deposition (it omits the following CVD), the gas which made an organic metallic compound, metal hydride, a metal halogenated compound, a metal alkoxide, etc. evaporate, and the gas containing C can be used.

Especially, since the metal alkoxide is cheap, its low cost process is advantageous at the point which becomes realizable. For example, when forming a SiO_2 film, In the case of a tetraethoxysilane and aluminum $_2\text{O}_3$ film, In the case of butoxyaluminum and a ZrO_2 film, As for the case of a propoxyzirconium and a MgO film, in the case of acetylaceto magnesium and a TiO_2 film, in the case of propoxytitanium and a Si film, CH_4 etc. can be used in the case of C films, such as SiH_4 .

[0029]

Since it is economically more advantageous to dilute and use [rather than] it independently using these surface treatment gas and reactant gas by gas, such as N_2 , O_2 , H_2 , Ar, helium, Ne, Ar, Kr, and Xe, it may be mixed and used.

The pressure near [as used in the field of this invention] the atmospheric pressure means from 13kPa to 200kPa, and this is called ordinary pressure by this invention. They are about 100 kPa more preferably. This pressure may be the gas pressure in the state where surface treatment gas, reactant gas, and dilution gas were mixed, and a surface treatment gas and reactant gas independent partial pressure may be lower. In this invention, the gas mentioned above is supplied in the breakthrough 2 of the metal substrate 3. What is necessary is just to let it be the structure led to the top metal substrate 3a, after the mechanism which supplies gas lets gas pass to the gas introducing pipe 5 using the gas supply device 6. The deaerator (for example, vacuum pump) which a gas supplying section does not illustrate depending on the mode of use may also be included.

[0030]

In this invention, the proper intervals of the lower metal substrate 3b and the processing-object member M are 1 mm – 10 cm from the reason of the effectual life in the inside of the gaseous phase of the reaction precursor which participates in plasma treatment. They are 1 mm – about 10 mm more preferably. As for the cooking temperature of the processing-object member M and the metal substrate 3, room temperature –500 °C is preferred, and it is within the limits of room temperature –350 °C more preferably.

[0031]

Although the processing-object member M of the above is explanation about a planate thing, this invention can also mention the height of the surface flexibility that the processing-object member M is not limited to a planate thing to the feature. Drawing 8 and drawing 9 are the explanatory views showing the example of composition of the polar zone to the shape of an aspect of affairs, or a rugged form processing-object member. As illustrated, plasma treatment becomes possible also to a complicated shape article by making the polar zone 4 into the shape which followed in footsteps in the shape of [of the processing-object member M] surface type.

[0032]

[Example]

(Example 1)

Hereafter, this invention is explained using an example still in detail.

The metal substrate was used with shape (thickness:0.5mm, width:800mm, and length:800mm) using the Fe-47 mass % Ni alloy of coefficient-of-thermal-expansion $8.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. By the wet etching method of the spray type which injects FeCl_3 solution from a nozzle, many breakthroughs were formed in this and the metal substrate for electrodes was created to it. Size of the breakthrough was set to width:500micrometer and length:1000micrometer, and was used as the metal substrate of mesh state (refer to drawing 2).

By CVD, aluminum₂O₃ (2.1 micrometers of thickness) was formed for the lower layer, the oxide film of the bilayer of MgO (0.9 micrometer of thickness) was formed in this metal substrate surface for the upper layer, and the electrode substrate was created in it. Subsequently, between two electrode substrates, softening temperature inserted the low melting glass which is 430 °C, carried out heating junction, and considered it as the polar zone. the position of the breakthrough of the electrode substrate of two sheets -- the upper and lower sides -- it joined so that it might become the same position. Section structure is as having been shown in drawing 6.

The processing-object member tried the experiment using the metal partition for plasma displays (PDP) which has many breakthroughs. The presentation of a metal partition is a Fe-47 mass % Ni alloy.

The size was set to thickness:0.2mm, width:700mm, and length:1200mm.

[0033]

In the experiment, the air of 100kPa was turned and supplied to the breakthrough from the upper part of the electrode substrate (refer to drawing 1 and drawing 6). When the rectangular wave pulse (1 microsecond - 10 microseconds of pulse width, peak voltage 300V-500V) was impressed to the police box and driven to the electrode substrate of the upper part and the lower part as a voltage driving condition, it has checked that plasma was a glow discharge state.

using this plasma -- above-mentioned PDP -- public funds -- when the group septum was processed, it has checked that decomposition removal of the resin resist residue which had adhered at the time of etching was carried out, and the surface was clean. processed PDP -- public funds -- when surface observation of the group septum was carried out with the scanning electron microscope (SEM), it has checked that there was no resist residue.

[0034]

then, PDP by which supplied further what diluted the tetraethoxysilane with N₂ gas and O₂ gas as reactive gas to the breakthrough of the electrode substrate, and resist removal was carried out -- public funds -- membrane formation was tried to the group septum. At this time, the peak value of impress-pulses voltage was adjusted between 300V-800V. The temperature of 300 ** and an electrode substrate was set as 250 ** for the temperature of the processing-object member. It has checked after processing that the film of the shape of amorphous [of SiO₂] was formed in the metal partition for PDP.

Next, the same result was obtained, when what made the dielectric layer on the surface of a metal substrate SiO₂, aluminum₂O₃, MgO, ZrO₂, or aluminum₂O₃+TiO₂ was used and the above-mentioned surface treatment and membrane formation processing were carried out. A result is shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

表 1

No	組成	膜厚 (μm)	プラズマ 放電状態	表面処理	成膜処理
1	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$	2.1(下層)+0.9 (上層)	○	○	○
2	SiO_2	2.1	○	○	○
3	Al_2O_3	2.0	○	○	○
4	MgO	2.1	○	○	○
5	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	2.1 (下層) +1.0 (上層)	○	○	○

[0036]

(Example 2)

After producing the three same metal substrates as Example 1, heating junction was carried out and it was considered as the polar zone.

The dielectric layer was used as the oxide film of the bilayer of aluminum₂O₃+MgO like Example 1. Section structure is as having been shown in drawing 7.

the PDP as Example 1 with same processing-object member -- public funds -- the experiment was tried using the group septum.

[0037]

Impressing the rectangular wave pulse same to an up-and-down electrode substrate (main electrode) as Example 1 to a police box. When the latter timing was changed impressing about [50V-200V] pulse voltage to an interlayer's metal substrate (the third electrode), it was checked that the maintaining-a-discharge voltage between main electrodes can be reduced in the fixed range. When the standup of the pulse voltage especially impressed to one of the main electrodes and the pulse voltage to the third electrode was mutually in agreement, the fall of maintaining-a-discharge voltage became the maximum. Maintenance of discharge became difficult when the pulse voltage of the wave height more than fixed was impressed to the third electrode in falling and the middle timing of a pulse. It turned out that switching of ON-OFF of discharge is possible and it can use for a process control using this phenomenon.

[0038]

[Effect of the Invention]

According to this invention, the glow discharge plasma stable under the pressure near the atmospheric pressure is formed broadly, and even if a processing object is a

metallic member of a large area, the high plasma processing method and plasma treatment apparatus of productivity which can be processed can be simultaneously provided for the whole surface. Therefore, in a required surface treatment or a membrane formation treatment process, productivity improves by leaps and bounds by the semiconductor, the manufacturing process of a display, or the manufacturing process of those parts.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an outline composition perspective view centering on the reaction chamber of the plasma treatment apparatus of this embodiment.

[Drawing 2] It is a top view showing the example of the electrode adopted as the plasma treatment apparatus of this embodiment.

[Drawing 3] It is a top view showing the example of the electrode adopted as the plasma treatment apparatus of this embodiment.

[Drawing 4] It is a top view showing the example of the electrode adopted as the plasma treatment apparatus of this embodiment.

[Drawing 5] It is a top view showing the example of the electrode adopted as the plasma treatment apparatus of this embodiment.

[Drawing 6] It is a sectional view of the polar zone of the plasma treatment apparatus of this embodiment.

[Drawing 7] It is a sectional view of the polar zone at the time of allotting the third electrode to the plasma treatment apparatus of this embodiment.

[Drawing 8] It is an explanatory view showing the example of composition of the polar zone to an aspect-of-affairs-like processing-object member.

[Drawing 9] It is an explanatory view showing the example of composition of the polar zone to a rugged form processing-object member.

[Description of Notations]

1. Plasma treatment apparatus 2. breakthrough 3. metal substrate 3a. top metal substrate 3b. lower metal substrate 4. polar zone 5. gas introducing pipe 6. gas supply device 8. power supply section 9. dielectric layer 10. joining layer The 11. third electrode M. processing-object member